

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-256201  
(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.CI.

C09D 17/00  
B41J 2/01  
B41M 5/00  
C09D 11/00

(21)Application number : 2001-263667

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 31.08.2001

(72)Inventor : DOI RITSUKO  
ARAKAWA HIROMICHI

(30)Priority

Priority number : 2000397256 Priority date : 27.12.2000 Priority country : JP

## (54) AQUEOUS PIGMENT DISPERSION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an aqueous pigment dispersion having excellent stability and long-term preservation stability, and to provide the aqueous pigment dispersion having good ink-jetting properties and capable of providing high image quality when used as a raw material for ink for inkjet printing.

**SOLUTION:** This aqueous pigment dispersion comprising water, a pigment, a resin containing a water-insoluble monomer and a water-soluble solvent is characterized in that the combination of the resin containing the water-insoluble monomer and the water-soluble solvent regulated so that when the resin containing the water-insoluble monomer and the water-soluble solvent is mixed so as to have the weight ratio of 1:4, the resin may exhibit a partially dissolved state or a swelled state, and may not form a homogeneous solution, is used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] Watercolor pigment dispersion liquid characterized by using the combination of resin which shows the partial dissolution or a swelling condition and does not serve as a uniform resin solution, and an organic solvent when it is mixed in the watercolor pigment dispersion liquid which consist of water, and the resin and the water-soluble organic solvent containing a nonaqueous solubility monomer, and a pigment at least so that this resin may be set to 1:4 by this water-soluble organic solvent and the weight ratio at 25 degrees C.

[Claim 2] Watercolor pigment dispersion liquid according to claim 1 characterized by being copolymerization resin with which the resin containing a nonaqueous solubility monomer contains the (A) styrene monomer and the monomer component which has the (B) acid radical.

[Claim 3] Watercolor pigment dispersion liquid according to claim 2 characterized by the monomer component which has an acid radical being a water-soluble monomer.

[Claim 4] Watercolor pigment dispersion liquid according to claim 2 to 3 characterized by for the content of [(A) Monomer component which has a styrene monomer + (B) acid radical] in copolymerization resin being 50 – 100 mass %, and the rate of a mass ratio of the (A) styrene monomer and the monomer component which has the (B) acid radical being (A):(B) =9:1-1:9.

[Claim 5] Watercolor pigment dispersion liquid according to claim 2 to 4 characterized by the acid number of copolymerization resin being 60 – 300 mgKOH/g.

[Claim 6] Watercolor pigment dispersion liquid according to claim 1 to 5 said whose water-soluble organic solvent is a diethylene glycol.

[Claim 7] the manufacture approach of the watercolor pigment dispersion liquid characterize by to distribute using the combination of resin which show the partial dissolution or a swelling condition and do not serve as a uniform resin solution under existence of a water-soluble organic solvent when it be mix in the watercolor pigment dispersion liquid which make it come using the resin containing a nonaqueous solubility monomer to distribute a pigment underwater so that this resin may be set to 1:4 by this water-soluble organic solvent and the weight ratio by 25 degrees C , and an organic solvent

[Claim 8] The manufacture approach of the watercolor pigment dispersion liquid according to claim 7 characterized by distributing watercolor pigment dispersion liquid by the distributed means using media.

[Claim 9] the ink jet record characterized by being manufactured using watercolor pigment dispersion liquid according to claim 1 to 6 or the watercolor pigment dispersion liquid manufactured by the manufacture approach according to claim 7 to 8 -- service water -- a sex pigment ink constituent.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention — the manufacture approach of watercolor pigment dispersion liquid and these watercolor pigment dispersion liquid — being related — especially — ink jet record — service water — it is related with the manufacture approach of the watercolor pigment dispersion liquid suitable for manufacture of a sex pigment ink constituent, and watercolor pigment dispersion liquid.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for the watercolor pigment dispersion liquid which distribute a pigment and change in the liquid medium which uses water as a principal component, it is common to blend a pigment, water, an organic solvent, resin, and alkali chemicals, and to perform distributed processing using a disperser. For example, JP,1-204979,A is mentioned as the distributed approach of a pigment, and the ink jet recording method by which the example of examination of ink excellent in nib drying used pigment ink for JP,1-249869,A again is indicated. Furthermore, the pigment ink which the ink for ink jet record which contains an insoluble resin particle in a patent common No. 25413 [ five to ] official report is indicated, and improved scratch-proof nature and distributed stability is proposed.

[0003] However, the distributed stability of conventional watercolor pigment dispersion liquid was inadequate, and when it used as ink for ink jet record, especially the regurgitation property in a thermal method was not a satisfying thing. Moreover, also about the scratch-proof nature of ink, lightfastness, and a water resisting property, a satisfactory result is not given and the attempt to improve is still made.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is the watercolor pigment dispersion liquid excellent in distributed stability and mothball stability which solved the trouble of the conventional technique mentioned above, and is offering the watercolor pigment dispersion liquid which are used as a raw material of the ink for ink jet record, and show the property excellent in the regurgitation property when being especially applied as an ink raw material of a thermal method, a water resisting property, and lightfastness especially, and its manufacture approach.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In the watercolor pigment dispersion liquid obtained at least with water, the resin containing a nonaqueous solubility monomer, a water-soluble organic solvent, and a pigment as a result of inquiring wholeheartedly that this invention persons should solve the above-mentioned technical problem When it mixes so that a water-soluble organic solvent may be set to 4:1 by the resin and the weight ratio which contain said nonaqueous solubility monomer in 25-degreeC (a water-soluble organic solvent: resin resin =4:1 containing a nonaqueous solubility monomer), It found out that aquosity face dispersion liquid excellent in distributed stability, lightfastness, and a water resisting property were obtained by using the combination of a water-soluble organic solvent with which this resin shows the partial dissolution or a swelling condition, and does not serve as a uniform resin solution, and the resin containing a nonaqueous solubility monomer.

[0006] in the system containing the water-soluble organic solvent characterize by show the partial dissolution or a swelling condition and not become a uniform resin solution, resin wrap a pigment front face, and when it mix so that it may be set to 4:1 by resin and the weight ratio in the resin, the pigment, and 25 degree C which have a nonaqueous solubility monomer component (resin = 1 water solubility organic solvent = 4), adsorption of resin to a pigment be easy to be perform by it effectively so that a stable coat may be form. On the other hand, when resin carries out the full dissolution at a water-soluble organic solvent and delocalizes in a solvent, effective adsorption like the invention in this application cannot progress easily. Moreover, if water is added into these pigment dispersion liquid, it will become possible to pull out effectively the compatibility of a pigment and resin, and the hydrophilic property of resin and water. For this reason, the watercolor pigment dispersing element excellent in distributed stability and mothball stability is realizable. In such watercolor pigment dispersion liquid, a pigment exists in stability in a water medium, after having been conned by resin. For this reason, it excels in distributed stability and mothball stability, and a water resisting property and color enhancement can realize very

good watercolor pigment dispersion liquid.

[0007] It is desirable that it is copolymerization resin which contains (A) styrene monomer component and the monomer component which has the (B) acid radical especially as resin containing the nonaqueous solubility monomer in this invention. Furthermore, it is more suitable that the monomer which has an acid radical is a water-soluble monomer. As a monomer component which has an acid radical, although an acrylic acid, a maleic anhydride, etc. are mentioned, for example (meta), what has the structure originating in an acrylic acid especially (meta) in this invention is desirable.

[0008] Although the copolymerization resin which contains at least a styrene monomer and the monomer component which has an acid radical as a nonaqueous solubility monomer component in this invention can use it more suitably If it carries out from the point of the adsorption power to the pigment of resin, and the distributed stability of a pigment, the content of [(A) Monomer component which has a styrene monomer + (B) acid radical] in copolymerization resin will be 50 – 100 mass %. And it is desirable that the rate of a mass ratio of the (A) styrene monomer and the monomer component which has the (B) acid radical is (A):(B) =9:1–1:9. It is desirable that the content of [(A) Monomer component which has a styrene monomer + (B) acid radical] in copolymerization resin will be 80 – 100 mass % if it furthermore carries out from the point of scratch nature and water resisting property nature, and the rate of a mass ratio of the (A) styrene monomer and the monomer component which has the (B) acid radical is (A):(B) =9:1–6:4.

[0009] Moreover, from the point of long-term preservation stability, the acid number of resin has desirable 60 – 300 mgKOH/g, and its range of 100 – 180 mgKOH/g is especially desirable. If the acid number is smaller than 60, a dispersion effect will be small and good dispersion liquid will not be obtained. On the other hand, if the acid number is larger than 300, it will be easy to generate condensation of a pigment. In addition, the number of milligrams (mg) of the potassium hydroxide (KOH) which needs the acid number to neutralize 1g of resin is said, and it expresses with mgKOH/g. Moreover, as a water-soluble organic solvent, 1 and 5-pentanediol or a diethylene glycol is desirable, and when especially a diethylene glycol is used, since volume mean particle diameter of the pigment in watercolor pigment dispersion liquid can be made small, it is still more desirable.

[0010] The water-soluble organic solvent characterized by showing the partial dissolution or a swelling condition and not becoming a uniform resin solution when it mixes so that it may be set to 4:1 by said copolymerization resin and weight ratio in 25 degrees C According to resin, it can choose suitably. For example, ethylene glycol, A diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, propylene glycol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a glycol like those derivatives, Butanediol, pentanediol, hexandiol, and diol like diol of the same family, Glycol ester like lauric-acid propylene glycol, and ethylene glycol monobutyl ether, Diethylene glycol ether like carbitol, diethylene-glycol monoethyl, Each ether of butyl and hexyl, propylene glycol ether, the dipropylene glycol ether, And the mono-glycol ether and the diethylene glycol ether containing the triethylene glycol ether like cellosolve, Butyl alcohol, pentyl alcohol and long-chain alcohol like alcohol of the same family, and a sulfolane, Although other solvents like ester, a ketone, lactone like gamma-butyrolactone, a lactam like N-(2-hydroxyethyl) pyrrolidone, a glycerol, and its derivative can be mentioned, it is not limited to these.

[0011] According to resin, these water-soluble organic solvents may choose one kind or some kinds suitably, and may use them together.

[0012] In the manufacture approach of the watercolor pigment dispersion liquid of this invention When it mixes so that it may be set to 4:1 by resin and the weight ratio in 25-degreeC (resin =1 water solubility organic solvent = 4), the partial dissolution or a swelling condition is shown and the water-soluble organic solvent characterized by not becoming a uniform resin solution is used as an indispensable component. Although copolymerization resin and a pigment are mixed, ground or distributed and watercolor pigment dispersion liquid are obtained, if it says from the point of the solubility of the point of the working efficiency in this process, and resin, or bloating tendency, the polyhydric alcohol of a high-boiling point, low volatility, and high surface tension is desirable. As especially mentioned above, 1 and 5-pentanediol or a diethylene glycol is desirable. A diethylene glycol is still more desirable in respect of diameter[ of a granule ]-izing of the pigment in dispersion liquid.

[0013] However, although it changes a little also with content of the (A) styrene monomer in copolymerization resin as a content of such a water-soluble organic solvent since the increment in these additions causes the supersolubility of a monomer component which has an acid radical, and fault swelling and increases watercolor pigment dispersion-liquid viscosity (C) It is desirable that the ratios of a pigment and (D) water solubility organic solvent are (C):(D) =1:1 – 1:10, and it is (C):(D) =1:1–1:3 more preferably.

[0014] The watercolor pigment dispersion liquid obtained as mentioned above neutralize some or all of a resin solution, in order to prevent the corrosion to an ink container or an ink activity member etc. from acidity being shown, in usually using as ink. Although alkali chemicals may be used after watercolor pigment dispersion-liquid manufacture in order to perform such neutralization actuation, it is desirable to add alkali chemicals to moisture powder and coincidence in the production process of watercolor pigment dispersion liquid. By carrying out like this, copolymerization resin produces micell-izing or polymer orientation for the pigment connoted by nonaqueous solubility monomer component like a styrene monomer efficiently in a water solution in a nucleus.

[0015] As alkali chemicals which neutralize the monomer component which has an acid radical, bases, such as alcoholic amines, such as triethanolamine besides alkalis, such as a hydroxide of alkali metal, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and a lithium hydroxide, ammonia, triethylamine, and a morpholine, diethanolamine, and N-methyldiethanolamine, are usable, for example.

[0016] As for the neutralization index by the alkali chemicals to the acid number of resin, about [ 30–200 mol % ] is desirable from the particle diameter and distributed stability of a pigment, and it is especially desirable. [ 40–120 mol% of ] If a neutralization index is smaller than 30–mol %, it will be few and a dispersion effect will not become [ pigment particle size ] small enough. On the other hand, if a neutralization index is larger than 200–mol %, distributed stability may get worse, and in long–term neglect, it may change to gel. A neutralization index is the value calculated by the following formula here.

[Formula 1]

$$\text{塩基物質量 (g)} \times 56000$$

$$\text{中和率 (\%)} = \frac{\text{樹脂酸価} \times \text{塩基物質の当量} \times \text{樹脂量 (g)}}{56000} \times 100$$

[0017] Although especially a limit does not have the molecular weight range of resin, it is weight average molecular weight and 100,000 or less or more 2000 molecular weight range is desirable. Although low–molecular–weight resin is excellent in first stage–dispersibility, when it thinks from the soluble point of resin, as for the molecular weight of resin, 20,000 or less are desirable [ 4000 or more are desirable from the point of long–term preservation stability, and ].

[0018] Although the resin containing the nonaqueous solubility monomer used for this invention is resin which contains suitably the styrene monomer as a nonaqueous solubility monomer component, and the monomer component which has an acid radical, instead of the styrene monomer, other nonaqueous solubility monomer components may be used and a styrene monomer and other nonaqueous solubility monomers may be used together. As such a nonaqueous solubility monomer component, the acrylic–acid allyl ester like the acrylic–acid alkyl ester like methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, and hydroxy butyl (meta) acrylate (meta) and the derivative; phenyl (meta) acrylate of those, benzyl (meta) acrylate, and phenylethyl (meta) acrylate (meta), the derivative of those, etc. are mentioned.

[0019] Although the pigment which can be used for this invention does not have especially a limit and each thing of well–known common use can use it, organic pigments, such as azo pigments, such as inorganic pigments, such as carbon black, black titanium oxide, a titanium white, zinc sulfide, and red ocher, and a phthalocyanine pigment, monoazo, a JISUAZO system, a phthalocyanine pigment, and a quinacridone pigment, etc. are used, for example.

[0020] Although the method equipment of distribution using media is effective as an approach of distributing a pigment, the distributed equipment of well–known official business can be used. For example, an ultrasonic homogenizer, a paint shaker, a ball mill, a roll mill, a sand mill, a Sand grinder, a die no mill, a DISU par mat, SC mill, spy cumyl, a nano mizer, an agitator mill, and planetary \*\* are mentioned.

[0021] Thus, the watercolor pigment dispersion liquid of manufactured this invention are excellent in distributed stability, and excellent in mothball stability.

[0022] in addition, when it mix so that it may be set to 4:1 by resin and the weight ratio in aforementioned 25 degree C especially when use the watercolor pigment dispersion liquid of this invention as ink, and use it as ink for ink jet record, the partial dissolution or a swelling condition be show and the water–soluble organic solvent of the high–boiling point used as a uniform resin solution function also as a desiccation inhibitor of ink. Moreover, what is necessary is to add and adjust the organic solvent which has desiccation tightness and permeability further if needed, and just to filter with the filter of a desired particle size after stirring and adjustment to homogeneity.

[0023] Adjustment of ink adds pH regulator besides the addition of an organic solvent which has said desiccation inhibitor and permeability, and concentration adjustment and viscosity control, a surfactant, antiseptics, a chelating agent, a plasticizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, etc. if needed, for example.

[0024] Moreover, the permeability in ink is a property required in order to adjust the diameter of a dot on the \*\*\*\*\* of the ink to a record medium, or a record medium. As a water–soluble organic solvent in which permeability is shown, there is a propylene oxide addition product of alkyl alcohol, such as an ethylene oxide addition product of alkyl alcohol, such as lower alcohol, such as ethanol and isopropyl alcohol, the ethylene glycol hexyl ether, and diethylene–glycol butyl ether, and the propylene glycol propyl ether, etc., for example.

[0025] By preparing suitably the watercolor pigment dispersion liquid obtained by the manufacture approach of this invention, it can be used suitable for the ink for ink jet record of well–known common use of a method on demand, for example, a piezo method, a thermal method, etc., and the ink regurgitation extremely stabilized in the all directions–type printer becomes possible.

[0026]

[Example] An example explains to a detail further below. This invention is not limited to these examples. In

addition, the "section" in the following examples expresses the "mass section."

[0027] (Example 1) styrene (72 sections), an acrylic acid (ten sections) and a methacrylic acid (13 sections), oxidation =150 mgKOH/g, and weight average molecular weight 7200 -- since -- the diethylene glycol which shows the partial dissolution or a swelling condition and does not serve as a uniform resin solution when it mixes so that it may be set to 4:1 by the weight ratio in the become resin (I) and 25-degreeC -- a water-soluble organic solvent -- carry out -- operation.

[0028] Use the resin water solution (II) which consists of (Resin I) 20 mass %, sodium-hydroxide 2.14 mass %, and water.

- the resin water-solution (II):20 section, the carbon black #960(Mitsubishi Chemical, Inc. make):10 section, and diethylene-glycol: -- 10 sections and purified water: -- 10 sections and zirconia-beads (diameter of 1.25mm): -- after performing preparation of a presentation of the 400 sections, stirring was performed for 3 hours using the paint shaker, and watercolor pigment dispersion liquid (III) were obtained. The volume mean particle diameter of these watercolor pigment dispersion liquid was 78nm. When 60-degreeC and the acceleration stability test of 72 hours were performed about these watercolor pigment dispersion liquid (III), volume mean particle diameter was 76nm. Big-and-rough-izing of particle-size change, condensation, and sediment were not accepted.

[0029] next, 0.5-micrometer membrane filter after adding the glycerol 5 section, the polyoxypropylene glyceryl ether 5 section, and the purified water 70 section to the watercolor pigment dispersion-liquid (III) 20 section and mixing -- filtering -- ink jet record -- service water -- it considered as sex pigment ink. The obtained watercolor pigment ink does not have condensation, either and showed good dispersibility. As for big-and-rough-izing of particle size, condensation, and sediment, after the acceleration stability test according [ this ink ] to 60-degreeC and 72 hours was not accepted.

[0030] In the printing trial using a thermal method ink jet printer (H.P. shrine DesignJet 2500CP), any ink immediately after manufacture and after an acceleration stability test cannot be found, and that of nozzle blinding was stable, and the instability of the regurgitation was not seen, either. Moreover, after the continuation printing trial by ink 500g does not have nozzle blinding, and the instability of the regurgitation was not seen, either.

[0031] (Example 2) styrene (72 sections), an acrylic acid (ten sections) and a methacrylic acid (13 sections), oxidation =150 mgKOH/g, and weight average molecular weight 7200 -- since -- the diethylene glycol which shows the partial dissolution or a swelling condition and does not serve as a uniform resin solution when it mixes so that it may be set to 4:1 by the weight ratio in the become resin (I) and 25-degreeC, and 1 and 5-pentanediol -- a water-soluble organic solvent -- carry out -- operation.

[0032] Use the resin water solution (II) which consists of (Resin I) 20 mass %, sodium-hydroxide 2.14 mass %, and water.

- The resin water-solution (II):20 section and a carbon black #960(Mitsubishi Chemical, Inc. make):10 section diethylene glycol : after performing preparation of a presentation of the five sections 1, and the 5-pentanediol:5 section, the purified water:20 section and the zirconia-beads (diameter of 1.25mm):400 section, stirring was performed for 3 hours using the paint shaker, and watercolor pigment dispersion liquid (IV) were obtained. The volume mean particle diameter of these watercolor pigment dispersion liquid was 84nm.

[0033] When 60-degreeC and the acceleration stability test of 72 hours were performed about these watercolor pigment dispersion liquid (IV), volume mean particle diameter was 83nm. Big-and-rough-izing of particle-size change, condensation, and sediment were not accepted.

[0034] next, 0.5-micrometer membrane filter after adding the glycerol 5 section, the polyoxypropylene glyceryl ether 5 section, and the purified water 70 section to the watercolor pigment dispersion-liquid (IV)20 section and mixing -- filtering -- ink jet record -- service water -- it considered as sex pigment ink. The obtained watercolor pigment ink does not have condensation, either and showed good dispersibility. As for big-and-rough-izing of particle size, condensation, and sediment, after the acceleration stability test according [ this ink ] to 60-degreeC and 72 hours was not accepted.

[0035] In the printing trial using a thermal method ink jet printer (H.P. shrine DesignJet 2500CP), any ink immediately after manufacture and after an acceleration stability test cannot be found, and that of nozzle blinding was stable, and the instability of the regurgitation was not seen, either. Moreover, after the continuation printing trial by ink 500g does not have nozzle blinding, and the instability of the regurgitation was not seen, either.

[0036] (Example 3) styrene (72 sections), an acrylic acid (ten sections) and a methacrylic acid (13 sections), oxidation =150 mgKOH/g, and weight average molecular weight 7200 -- since -- 1 and 5-pentanediol which shows the partial dissolution or a swelling condition and does not serve as a uniform resin solution when it mixes so that it may be set to 4:1 by the weight ratio in the become resin (I) and 25-degreeC -- a water-soluble organic solvent -- carry out -- operation.

[0037] Use the resin water solution (II) which consists of (Resin I) 20 mass %, sodium-hydroxide 2.14 mass %, and water.

– The resin water-solution (II):20 section and 960 (Mitsubishi Chemical, Inc. make):carbon black #10 section, 1, 5-pentanediol : after performing preparation of a presentation of the 10 sections, the purified water:20 section, and zirconia-beads (diameter of 1.25mm):400 section, stirring was performed for 3 hours using the paint shaker, and watercolor pigment dispersion liquid (V) were obtained. The volume mean particle diameter of these watercolor pigment dispersion liquid was 86nm.

[0038] When 60-degreeC and the acceleration stability test of 72 hours were performed about these watercolor pigment dispersion liquid (IV), volume mean particle diameter was 84nm. Big-and-rough-izing of particle-size change, condensation, and sediment were not accepted.

[0039] next, 0.5-micrometer membrane filter after adding the glycerol 5 section, the polyoxypropylene glyceryl ether 5 section, and the purified water 70 section to the watercolor pigment (dispersion-liquid V) 20 section and mixing -- filtering -- ink jet record -- service water -- it considered as sex pigment ink. The obtained watercolor pigment ink does not have condensation, either and showed good dispersibility. As for particle-size change and sediment, after the acceleration stability test according [ this ink ] to 60-degreeC and 72 hours was not accepted.

[0040] In the printing trial using a thermal method ink jet printer (H.P. shrine DesignJet 2500CP), any ink immediately after manufacture and after an acceleration stability test cannot be found, and that of nozzle blinding was stable, and the instability of the regurgitation was not seen, either. Moreover, after the continuation printing trial by ink 500g does not have nozzle blinding, and the instability of the regurgitation was not seen, either.

[0041] (Example 1 of a comparison) the case where it mixes so that it may be set to 4:1 by the weight ratio in resin (I) and 25-degreeC -- a soluble example -- watercolor pigment dispersion liquid (VI) were obtained at the example 1 and this process by using propyl propylene glycol used as a uniform resin solution as a water-soluble organic solvent. Volume mean particle diameter was 90nm. As for these watercolor pigment dispersion liquid (VI), sediment was accepted after 60-degreeC and the acceleration stability test of 72 hours. Volume mean particle diameter is 108nm, and particle-size change was accepted.

[0042] next, an example 1 and this formula -- ink jet record -- service water -- it considered as sex pigment ink. Sediment was accepted when the 60-degreeC and acceleration stability test back of 72 hours was performed in this ink. Volume mean particle diameter was 98nm. Although the image property in the ink immediately after manufacture of the printing trial using a thermal method ink jet printer (H.P. shrine DesignJet 2500CP) was good, in the ink after an acceleration stability test, the regurgitation was unstable and was an image inferior to image homogeneity.

[0043] Resin [ by the resin JONSON polymer company ] J682 (copolymer of St/AA/alpha methyl styrene) acid-number =235 mgKOH/g, weight average molecular weight which show uniform solubility when it mixes so that it may be set to 4:1 by the water-soluble organic solvent diethylene glycol and weight ratio which were used in the example 1 = (Example 2 of a comparison) Watercolor pigment dispersion liquid (V) were obtained at the example 1 and this process using 1600. Volume mean particle diameter was 326nm. As for these watercolor pigment dispersion liquid, condensation and sediment were accepted after 60-degreeC and the acceleration stability test of 72 hours.

[0044] Resin [ by the resin JONSON polymer company ] J680 (copolymer of St/AA/alpha methyl styrene) acid-number =215 mgKOH/g, weight average molecular weight which show uniform solubility when it mixes so that it may be set to 4:1 by the water-soluble organic solvent diethylene glycol and weight ratio which were used in the example 1 = (Example 3 of a comparison) Watercolor pigment dispersion liquid (V) were obtained at the example 1 and this process using 3900. Volume mean particle diameter was 118nm. As for these watercolor pigment dispersion liquid (VII), sediment was accepted after 60-degreeC and the acceleration stability test of 72 hours. Volume mean particle diameter is 124nm, and particle-size change was accepted.

[0045] next, an example 1 and this formula -- ink jet record -- service water -- it considered as sex pigment ink. Sediment was accepted when the 60-degreeC and acceleration stability test back of 72 hours was performed in this ink. Volume mean particle diameter was 121nm. Although the image property in the ink immediately after manufacture of the printing trial using a thermal method ink jet printer (H.P. shrine DesignJet 2500CP) was good, in the ink after an acceleration stability test, the regurgitation was unstable and was an image inferior to image homogeneity.

[0046]

[Effect of the Invention] According to the manufacture approach of the watercolor pigment dispersion liquid of this invention, ink excellent in distributed stability and mothball stability can be offered, and can be used suitable for water color ink, recording ink, etc. When it is made the ink for ink jet record and is adapted for especially a thermal method, it excels in regurgitation stability and a water resisting property and color enhancement serve as very good ink. Moreover, the watercolor pigment dispersion liquid obtained by the manufacture approach of this invention are usable also as color material, such as a writing implement, other general printing approaches, and a water paint.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-256201

(P2002-256201A)

(43)公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 D 17/00  
B 4 1 J 2/01  
B 4 1 M 5/00  
C 0 9 D 11/00

識別記号

F I  
C 0 9 D 17/00  
B 4 1 M 5/00  
C 0 9 D 11/00  
B 4 1 J 3/04

テマコード(参考)  
2 C 0 5 6  
E 2 H 0 8 6  
4 J 0 3 7  
1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-263667(P2001-263667)  
(22)出願日 平成13年8月31日 (2001.8.31)  
(31)優先権主張番号 特願2000-397256(P2000-397256)  
(32)優先日 平成12年12月27日 (2000.12.27)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002886  
大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
(72)発明者 土井 律子  
埼玉県さいたま市今羽町130-1ブリモ2  
-202  
(72)発明者 荒川 博道  
東京都中野区中野3-27-3-305  
(74)代理人 100088764  
弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性顔料分散液及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 分散安定性、長期保存安定性に優れた水性顔料分散液の製造方法であって、特にインクジェット記録用インク組成物の原料として用いたときに、良好な吐出性能と高画像品質を可能とする水性顔料分散液を提供する。

【解決手段】 水、顔料、非水性モノマーを含む樹脂、水溶性有機溶剤からなる水性顔料分散液において、25℃において、非水溶性モノマーを含む樹脂と、水溶性有機溶剤とを、重量比で1:4となるように混合したときに、該樹脂が部分溶解状態、もしくは膨潤状態を示し、均一な樹脂溶液とならないような、非水溶性モノマーを含む樹脂と水溶性有機溶剤の組み合わせを用いたことを特徴とする水性顔料分散液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも水と、非水溶性モノマーを含む樹脂と水溶性有機溶剤と顔料とからなる水性顔料分散液において、25℃で該樹脂が該水溶性有機溶剤と、重量比で1:4になるように混合されたとき、部分溶解もしくは膨潤状態を示し、均一な樹脂溶液とならないような樹脂と有機溶剤の組み合わせを用いることを特徴とする水性顔料分散液。

【請求項2】非水溶性モノマーを含む樹脂が(A)スチレンモノマーと(B)酸基を有するモノマー成分とを含む共重合樹脂であることを特徴とする請求項1記載の水性顔料分散液。

【請求項3】酸基を有するモノマー成分が水溶性モノマーであることを特徴とする請求項2に記載の水性顔料分散液。

【請求項4】共重合樹脂中の[(A)スチレンモノマー+(B)酸基を有するモノマー成分]の含有率が50~100質量%であり、かつ、(A)スチレンモノマーと(B)酸基を有するモノマー成分との質量比率が(A):(B)=9:1~1:9であることを特徴とする請求項2~3のいずれかに記載の水性顔料分散液。

【請求項5】共重合樹脂の酸価が6.0~30.0mgKOH/gであることを特徴とする請求項2~4のいずれかに記載の水性顔料分散液。

【請求項6】前記水溶性有機溶剤がジエチレングリコールである請求項1~5のいずれかに記載の水性顔料分散液。

【請求項7】水溶性有機溶剤の存在下で、非水溶性モノマーを含む樹脂を用いて顔料を水中に分散させてなる水性顔料分散液において、25℃で該樹脂が該水溶性有機溶剤と重量比で1:4になるように混合されたとき、部分溶解もしくは膨潤状態を示し、均一な樹脂溶液とならないような樹脂と有機溶剤の組み合わせを用いて分散を行うことを特徴とする水性顔料分散液の製造方法。

【請求項8】水性顔料分散液がメディアを用いた分散手段によって分散されたことを特徴とする請求項7記載の水性顔料分散液の製造方法。

【請求項9】請求項1~6のいずれかに記載の水性顔料分散液、もしくは請求項7~8記載の製造方法により製造される水性顔料分散液を用いて製造されたことを特徴とする、インクジェット記録用水性顔料インク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水性顔料分散液及び、該水性顔料分散液の製造方法に関し、特にインクジェット記録用水性顔料インク組成物の製造に適した水性顔料分散液、および水性顔料分散液の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】水を主成分とする液媒体中に顔料を分散

して成る水性顔料分散液は、顔料、水、有機溶剤、樹脂、アルカリ剤を配合し分散機を用いて分散処理を行うのが一般的である。例えば、顔料の分散方法としては特開平1-204979号公報が挙げられ、ペン先乾燥性に優れたインクの検討例が、また、特開平1-249869号公報には顔料インクを使用したインクジェット記録方式が記載されている。さらに、特許平5-25413号公報には不溶性樹脂粒子を含むインクジェット記録用インクが記載されており耐擦過性、分散安定性を改良した顔料インクが提案されている。

【0003】しかしながら、従来の水性顔料分散液の分散安定性は不十分であり、インクジェット記録用インクとして用いた場合、特にサーマル方式での吐出特性は満足出来るものではなかった。また、インクの耐擦過性、耐光性および耐水性に関しても、満足な結果を与えるものではなく、依然、改善する試みがなされている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述した従来技術の問題点を解決した、分散安定性、長期保存安定性に優れた水性顔料分散液であって、特にインクジェット記録用インクの原料として使用され、特にサーマル方式のインク原料としてに適用されたときの吐出特性、耐水性および耐光性に優れた特性を示す、水性顔料分散液、およびその製造方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、少なくとも水と非水溶性モノマーを含む樹脂と水溶性有機溶剤と顔料で得られる水性顔料分散液において、水溶性有機溶剤が25℃において前記非水溶性モノマーを含む樹脂と重量比で4:1になるように混合した場合(水溶性有機溶剤:非水溶性モノマーを含む樹脂樹脂=4:1)、該樹脂が部分溶解もしくは膨潤状態を示し、均一な樹脂溶液とならないような、水溶性有機溶剤と非水溶性モノマーを含む樹脂の組み合わせを用いることにより分散安定性、耐光性および耐水性に優れた水性顔料分散液が得られることを見出した。

【0006】非水溶性モノマー成分を有する樹脂、顔料および25℃において樹脂と重量比で4:1になるよう

に混合した場合(樹脂=1 水溶性有機溶剤=4)、部分溶解もしくは膨潤状態を示し均一な樹脂溶液とならないことを特徴とする水溶性有機溶剤を含む系では、顔料への樹脂の吸着が、樹脂が顔料表面を包み込み、安定な皮膜を形成するように効果的に行われ易い。一方、樹脂が水溶性有機溶剤に完全溶解し、溶剤中に非局在化する場合には、本願発明のような効果的な吸着は進みにくい。また、この顔料分散液中に水が加わると、顔料と樹脂の親和性および樹脂と水との親水性を効果的に引き出すことが可能となる。このため分散安定性、長期保存安定性に優れた水性顔料分散体を実現できる。このような

水性顔料分散液中では、顔料は樹脂に内包された状態で水媒体中に安定に存在する。このため分散安定性、長期保存安定性に優れ、且つ耐水性、発色性が極めて良好な水性顔料分散液を実現出来る。

【0007】本発明における非水溶性モノマーを含む樹脂としては、特に(A)スチレンモノマー成分と(B)酸基を有するモノマー成分とを含む共重合樹脂であることが好ましい。またさらに酸基を有するモノマーが水溶性モノマーであることがより好適である。酸基を有するモノマー成分としては、例えば(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸等が挙げられるが、本発明では、特に(メタ)アクリル酸に由来する構造を有しているものが好ましい。

【0008】本発明においては、非水溶性モノマー成分として、少なくともスチレンモノマーと酸基を有するモノマー成分とを含む共重合樹脂がより好適に使用できるが、樹脂の顔料への吸着力および顔料の分散安定性の点からすれば、共重合樹脂中の[(A)スチレンモノマー+(B)酸基を有するモノマー成分]の含有率が50~100質量%であり、かつ、(A)スチレンモノマーと(B)酸基を有するモノマー成分との質量比率が(A):(B)=9:1~1:9であることが好ましい。さらに擦過性および耐水性の点からすれば共重合樹脂中の[(A)スチレンモノマー+(B)酸基を有するモノマー成分]の含有率が80~100質量%であり、かつ、(A)スチレンモノマーと(B)酸基を有するモノマー成分との質量比率が(A):(B)=9:1~6:4であることが好ましい。

【0009】また、長期的な保存安定性の点からは、樹脂の酸価は60~300mgKOH/gが好ましく、特に100~180mgKOH/gの範囲が好ましい。酸価が60より小さいと分散効果が小さく、良好な分散液が得られない。一方、酸価が300より大きいと顔料の凝集が発生しやすい。なお酸価とは、樹脂1gを中和するに必要な水酸化カリウム(KOH)のミリグラム(mg)数を言い、mgKOH/gで表す。また水溶性有機溶剤としては、1、5-ペンタンジオールもしくはジエチレングリコールが好ましく、特にジエチレングリコールを用いると、水性顔料分散液中の顔料の体積平均粒径を小さくすることができるためさらに好ましい。

【0010】25℃において前記共重合樹脂と重量比で4:1になるように混合した場合、部分溶解若しくは膨潤状態を示し、均一な樹脂溶液とならないことを特徴とする水溶性有機溶剤は、樹脂に応じて適宜選択することができ、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびそれらの誘導体のようなグリコールと、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、および同族のジオールのよう

なジオールと、ラウリン酸プロピレングリコールのようなグリコールエステルと、エチレングリコールモノブチルエーテル、カルビトールのようなジエチレングリコールエーテル、ジエチレングリコールモノエチル、ブチル、ヘキシルの各エーテル、プロピレングリコールエーテル、ジプロピレングリコールエーテル、およびトリエチレングリコールエーテルを含むセロソルブのようなモノグリコールエーテルおよびジグリコールエーテルと、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、および同族のアルコールのような長鎖アルコールヒスルホラン、エステル、ケトン、γ-ブチロラクトンのようなラクトン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビロリドンのようなラクタム、およびグリセリンおよびその誘導体のような他の溶剤を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0011】これらの水溶性有機溶剤は樹脂に応じて1種類もしくは数種類を適宜選択し、併用してもよい。

【0012】本発明の水性顔料分散液の製造方法においては、25℃において樹脂と重量比で4:1になるように混合した場合(樹脂=1 水溶性有機溶剤=4)、部分溶解若しくは膨潤状態を示し、均一な樹脂溶液とならないことを特徴とする水溶性有機溶剤を必須成分として、共重合樹脂と顔料を混合、粉碎又は分散して水性顔料分散液を得るのであるが、この工程における作業効率の点、樹脂の溶解性若しくは膨潤性の点からいえば高沸点、低揮発性且つ高表面張力の多価アルコール類が好ましい。とくに前述したように1、5-ペンタンジオールもしくはジエチレングリコールが好ましく。分散液中の顔料の小粒径化の点でジエチレングリコールがさらに好ましい。

【0013】但し、これらの添加量の増加は酸基を有するモノマー成分の過溶解、過膨潤を引き起こし、また、水性顔料分散液粘度を増大させることから、このような水溶性有機溶剤の含有量としては共重合樹脂中の(A)スチレンモノマーの含有率によっても若干異なるが、(C)顔料と(D)水溶性有機溶剤の比率が(C):(D)=1:1~1:10であることが好ましく、より好ましくは(C):(D)=1:1~1:3である。

【0014】上述のようにして得られる水性顔料分散液は酸性を示すとから、通常インクとして用いる場合には、インク容器あるいはインク使用部材に対する腐食等を防止するために、樹脂溶液の一部又は全部を中和させる。このような中和操作を行うには、水性顔料分散液製造後にアルカリ剤を用いてもよいが、水性顔料分散液の製造工程において水分散と同時にアルカリ剤を添加する事が好ましい。こうすることにより、共重合樹脂はスチレンモノマーのような非水溶性モノマー成分に内包された顔料を核に水溶液中で効率良くミセル化または高分子配向を生じるのである。

【0015】酸基を有するモノマー成分を中和するアル

カリ剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質の他、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコールアミン等の塩基が使用可能である。

【0016】樹脂の酸価に対するアルカリ剤による中和率は、顔料の粒子径と分散安定性から30～200モル

$$\text{中和率} (\%) = \frac{\text{塩基物質量 (g)} \times 56000}{\text{樹脂酸価} \times \text{塩基物質の当量} \times \text{樹脂量 (g)}} \times 100$$

【0017】樹脂の分子量範囲は特に制限はないが、重量平均分子量で、2000以上10万以下の分子量範囲が好ましい。低分子量樹脂は初期的な分散性が優れているが、長期的な保存安定性の点から4000以上が好ましく、樹脂の溶解性の点から考えると、樹脂の分子量は2万以下が好ましい。

【0018】本発明に用いられる非水溶性モノマーを含む樹脂は、好適には、非水溶性モノマー成分としてのスチレンモノマーと酸基を有するモノマー成分とを含む樹脂であるが、スチレンモノマーに代わって、その他の非水溶性モノマー成分を使用しても良いし、スチレンモノマーと他の非水溶性モノマーが併用されていてもよい。このような非水溶性モノマー成分としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸アルキルエステル類およびその誘導体；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸アリルエステル類およびその誘導体等が挙げられる。

【0019】本発明に用いられることのできる顔料は特に制限はなく、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えばカーボンブラック、チタンブラック、チタンホワイト、硫化亜鉛、ベンガラ等の無機顔料や、フタロシアニン顔料、モノアゾ系、ジスアゾ系等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料等が用いられる。

【0020】顔料を分散させる方法としては、メディアを使った分散装置が効果的であるが、公知公用の分散装置を用いることが出来る。例えば、超音波ホモナイザー、ペイントシェーカー、ボールミル、ロールミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノーミル、ディスマーマット、SCミル、スパイクミル、ナノマイザー、アジテーターミル、プラネタリ等が挙げられる。

【0021】このようにして製造された本発明の水性顔料分散液は、分散安定性に優れ、長期保存安定性に優れるものである。

【0022】なお、本発明の水性顔料分散液をインクと

%相当が好ましく、特に40～120モル%が好ましい。中和率が30モル%より小さいと分散効果が少なく顔料粒径が充分に小さくならない。一方中和率が200モル%より大きいと分散安定性が悪化し、長期放置においてはゲル状に変化することもある。ここで中和率は下記の式によって計算された値である。

【式1】

して用いる場合、特にインクジェット記録用インクとして使用する場合は、前記の25°Cにおいて樹脂と重量比で4:1になるように混合した場合、部分溶解若しくは膨潤状態を示し、均一な樹脂溶液とならない高沸点の水溶性有機溶剤はインクの乾燥防止剤としても機能するものである。また、必要に応じて更に乾燥防止性や浸透性を有する有機溶剤を加えて調整し、均一に攪拌、調整後に所望の粒径のフィルターで濾過すればよい。

【0023】インクの調整は、例えば、前記乾燥防止剤や浸透性を有する有機溶剤の添加、濃度調整・粘度調整の他、pH調整剤、界面活性剤、防腐剤、キレート剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を必要に応じて添加する。

【0024】またインクにおける浸透性は、記録媒体へのインクの浸透性や記録媒体上でのドット径の調整を行うために必要な特性である。浸透性を示す水溶性有機溶剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、エチレングリコールヘキシルエーテルやジエチレングリコールブチルエーテル等のアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物やプロピレングリコールプロピルエーテル等のアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物等がある。

【0025】本発明の製造方法によって得られた水性顔料分散液を適宜調製することにより、オンデマンド方式、例えばピエゾ方式、サーマル方式等の公知慣用のインクジェット記録用インクに好適に使用することができ、各方式のプリンターにおいて極めて安定したインク吐出が可能となるのである。

【0026】

【実施例】以下実施例によって更に詳細に説明する。本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例中における「部」は『質量部』を表わす。

【0027】(実施例1)スチレン(72部)・アクリル酸(10部)・メタクリル酸(13部)、酸化=150mg KOH/g、重量平均分子量7200、からなる樹脂(I)と25°Cにおいて重量比で4:1になるように混合した場合、部分溶解若しくは膨潤状態を示し、均一な樹脂溶液とならないジエチレングリコールを水溶

性有機溶剤として実施。

【0028】樹脂(I)20質量%、水酸化ナトリウム2.14質量%と水からなる樹脂水溶液(II)を用いて。

- ・樹脂水溶液(II)：20部
- ・カーボンブラック#960(三菱化学株式会社製)：10部
- ・ジエチレングリコール：10部
- ・精製水：10部
- ・ジルコニアビーズ(1.25mm径)：400部

の組成の仕込みを行った後、ペイントシェーカーを用いて3時間攪拌を行い水性顔料分散液(III)を得た。この水性顔料分散液の体積平均粒径は78nmであった。この水性顔料分散液(III)について60°C、72時間の加速安定性試験を行ったところ、体積平均粒径は76nmであった。粒径変化の粗大化、凝集、および沈降物は認められなかった。

【0029】次に、水性顔料分散液(III)20部にグリセリン5部、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル5部、精製水70部を加え混合した後、0.5μmメンブランフィルタでろ過し、インクジェット記録用水性顔料インクとした。得られた水性顔料インクは凝集もなく良好な分散性を示した。このインクは60°C、72時間による加速安定性試験後も粒径の粗大化、凝集および沈降物は認められなかった。

【0030】サーマル方式インクジェットプリンタ(HP社製DesignJet 2500CP)を用いた印刷試験では、製造直後および加速安定性試験後のいずれのインクでも、ノズル目詰まりはなく安定しており、吐出の不安定も見られなかった。また、インク500gによる連続印字試験後もノズル目詰まりなく、吐出の不安定も見られなかった。

【0031】(実施例2)スチレン(72部)・アクリル酸(10部)・メタクリル酸(13部)、酸化=150mg KOH/g、重量平均分子量7200、からなる樹脂(I)と25°Cにおいて重量比で4:1になるように混合した場合、部分溶解若しくは膨潤状態を示し、均一な樹脂溶液とならないジエチレングリコールと1、5-ペンタンジオールを水溶性有機溶剤として実施。

【0032】樹脂(I)20質量%、水酸化ナトリウム2.14質量%と水からなる樹脂水溶液(II)を用いて。

- ・樹脂水溶液(II)：20部
- ・カーボンブラック#960(三菱化学株式会社製)：10部
- ・ジエチレングリコール：5部
- ・1、5-ペンタンジオール：5部
- ・精製水：20部
- ・ジルコニアビーズ(1.25mm径)：400部

の組成の仕込みを行った後、ペイントシェーカーを用い

て3時間攪拌を行い水性顔料分散液(IV)を得た。この水性顔料分散液の体積平均粒径は84nmであった。

【0033】この水性顔料分散液(IV)について60°C、72時間の加速安定性試験を行ったところ、体積平均粒径は83nmであった。粒径変化の粗大化、凝集、および沈降物は認められなかった。

【0034】次に、水性顔料分散液(IV)20部にグリセリン5部、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル5部、精製水70部を加え混合した後、0.5μmメンブランフィルタでろ過し、インクジェット記録用水性顔料インクとした。得られた水性顔料インクは凝集もなく良好な分散性を示した。このインクは60°C、72時間による加速安定性試験後も粒径の粗大化、凝集および沈降物は認められなかった。

【0035】サーマル方式インクジェットプリンタ(HP社製DesignJet 2500CP)を用いた印刷試験では、製造直後および加速安定性試験後のいずれのインクでも、ノズル目詰まりはなく安定しており、吐出の不安定も見られなかった。また、インク500gによる連続印字試験後もノズル目詰まりなく、吐出の不安定も見られなかった。

【0036】(実施例3)スチレン(72部)・アクリル酸(10部)・メタクリル酸(13部)、酸化=150mg KOH/g、重量平均分子量7200、からなる樹脂(I)と25°Cにおいて重量比で4:1になるように混合した場合、部分溶解若しくは膨潤状態を示し、均一な樹脂溶液とならない1、5-ペンタンジオールを水溶性有機溶剤として実施。

【0037】樹脂(I)20質量%、水酸化ナトリウム2.14質量%と水からなる樹脂水溶液(II)を用いて。

- ・樹脂水溶液(II)：20部
- ・カーボンブラック#960(三菱化学株式会社製)：10部
- ・1、5-ペンタンジオール：10部
- ・精製水：20部
- ・ジルコニアビーズ(1.25mm径)：400部

の組成の仕込みを行った後、ペイントシェーカーを用いて3時間攪拌を行い水性顔料分散液(V)を得た。この水性顔料分散液の体積平均粒径は86nmであった。

【0038】この水性顔料分散液(V)について60°C、72時間の加速安定性試験を行ったところ、体積平均粒径は84nmであった。粒径変化の粗大化、凝集、および沈降物は認められなかった。

【0039】次に、水性顔料分散液(V)20部にグリセリン5部、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル5部、精製水70部を加え混合した後、0.5μmメンブランフィルタでろ過し、インクジェット記録用水性顔料インクとした。得られた水性顔料インクは凝集もなく良好な分散性を示した。このインクは60°C、72時

間による加速安定性試験後も粒径変化、沈降物は認められなかった。

【0040】サーマル方式インクジェットプリンタ（HP社製DesignJet 2500CP）を用いた印刷試験では、製造直後および加速安定性試験後のいずれのインクでも、ノズル目詰まりはなく安定しており、吐出の不安定も見られなかった。また、インク500gによる連続印字試験後もノズル目詰まりなく、吐出の不安定も見られなかった。

【0041】（比較例1）樹脂（I）と25°Cにおいて重量比で4:1になるように混合した場合、溶解性示し均一な樹脂溶液となるプロピルプロピレングリコールを水溶性有機溶剤として実施例1と同工程で水性顔料分散液（VI）を得た。体積平均粒径は90nmであった。この水性顔料分散液（VI）は60°C、72時間の加速安定性試験後に沈降物が認められた。体積平均粒径は108nmであり粒径変化が認められた。

【0042】次に、実施例1と同处方でインクジェット記録用水性顔料インクとした。このインクに60°C、72時間の加速安定性試験後を行ったところ沈降物が認められた。体積平均粒径は98nmであった。サーマル方式インクジェットプリンタ（HP社製DesignJet 2500CP）を用いた印刷試験は、製造直後のインクでの画像特性は良好であるものの、加速安定性試験後のインクでは吐出は不安定で画像均一性に劣る画像であった。

【0043】（比較例2）実施例1で用いた水溶性有機溶剤ジエチレングリコールと重量比で4:1になるように混合した場合、均一な溶解性を示す樹脂ジョンソンソンポリマ社製樹脂J682（St/AA/α-メチルスチレンの共重合体）酸価=235mgKOH/g、重量平均分子量=1600を用いて、実施例1と同工程で水性

顔料分散液（V）を得た。体積平均粒径は326nmであった。この水性顔料分散液は60°C、72時間の加速安定性試験後に凝集および沈降物が認められた。

【0044】（比較例3）実施例1で用いた水溶性有機溶剤ジエチレングリコールと重量比で4:1になるように混合した場合、均一な溶解性を示す樹脂ジョンソンソンポリマ社製樹脂J680（St/AA/α-メチルスチレンの共重合体）酸価=215mgKOH/g、重量平均分子量=3900を用いて、実施例1と同工程で水性顔料分散液（V）を得た。体積平均粒径は118nmであった。この水性顔料分散液（VII）は60°C、72時間の加速安定性試験後に沈降物が認められた。体積平均粒径は124nmであり粒径変化が認められた。

【0045】次に、実施例1と同处方でインクジェット記録用水性顔料インクとした。このインクに60°C、72時間の加速安定性試験後を行ったところ沈降物が認められた。体積平均粒径は121nmであった。サーマル方式インクジェットプリンタ（HP社製DesignJet 2500CP）を用いた印刷試験は、製造直後のインクでの画像特性は良好であるものの、加速安定性試験後のインクでは吐出は不安定で画像均一性に劣る画像であった。

【0046】

【発明の効果】本発明の水性顔料分散液の製造方法によれば、分散安定性、長期保存安定性に優れたインクを提供可能であり、水性インク、記録液等に好適に用いることができる。インクジェット記録用インクにした場合、特にサーマル方式に適応した場合、吐出安定性に優れ、耐水性および発色性が極めて良好なインクとなる。また、本発明の製造方法によって得られる水性顔料分散液は筆記具、他の一般的な印刷方法、水性塗料等の色材としても使用可能である。

## フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01  
 2H086 BA52 BA53 BA55 BA59 BA60  
 BA62  
 4J037 AA02 AA11 AA15 AA21 AA22  
 AA30  
 4J039 AD03 AD09 AD14 BC07 BC09  
 BC11 BC12 BC16 BC20 BC50  
 BE01 BE12 CA03 CA06 EA44